

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—215490

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 F 11/16  
11/12

識別記号

庁内整理番号  
7128—4K  
7128—4K

④③ 公開 昭和59年(1984)12月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤④ 金属の変色防止剤

②① 特 願 昭58—89183

②② 出 願 昭58(1983)5月23日

②③ 発 明 者 長野真一

東京都大田区雪谷大塚町1番7  
号アルプス電気株式会社内

②④ 発 明 者 坂本二三生

東京都大田区雪谷大塚町1番7  
号アルプス電気株式会社内

②⑤ 出 願 人 アルプス電気株式会社

東京都大田区雪谷大塚町1番7  
号

②⑥ 代 理 人 弁理士 武頭次郎

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

金属の変色防止剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) 直鎖アルキルメルカプタンとポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルとイソプロピルアルコールとを含有したことを特徴とする金属の変色防止剤。

(2) 特許請求の範囲第(1)項記載において、前記直鎖アルキルメルカプタンの炭素数が14～21の範囲に規制されていることを特徴とする金属の変色防止剤。

(3) 特許請求の範囲第(1)項記載において、前記直鎖アルキルメルカプタンの変色防止剤中における含有率が約  $5 \times 10^{-3}$  ～  $1 \times 10^{-4}$  重量%の範囲に規制されていることを特徴とする金属の変色防止剤。

(4) 特許請求の範囲第(1)項記載において、前記ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルの含有率が約 0.1 重量%以下の範囲に規制されている

ことを特徴とする金属の変色防止剤。

(5) 特許請求の範囲第(1)項記載において、前記イソプロピルアルコールの含有率が約 5～15 重量%の範囲に規制されていることを特徴とする金属の変色防止剤。

(6) 特許請求の範囲第(1)項記載において、前記ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル中におけるエチレンオキサイドの付加モル数が9あるいは10であることを特徴とする金属の変色防止剤。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は金属の変色防止剤に係り、特に金、銀あるいはその合金などの変色防止剤に関するものである。

従来より銀あるいは銀合金の変色防止剤として、例えば有機イオウ含有スズ(Ⅳ)化合物を主成分としたもの、耐食性のクロム酸系皮膜を生成せしめるもの、脂肪族メルカプタンを主成分としたものなど各種のものが提案されている。

ところで、前述の有機イオウ含有スズ化合物を

主成分とするものやクロム酸系皮膜を生成せしめるものは、金属表面の不動態化による電気抵抗値の増大、あるいは半田付け性の低下などの欠点がある。

一方、脂肪族メルカプタンを主成分とするものは、所望の変色防止効果を得るためにはメルカプタンの含有率を2〜3重量%と高くする必要がある。このようにメルカプタンが多量に添加されるとその分散性が不十分となり、しかも金属表面に対する変色防止剤の濡れ性が悪く、結果的に処理被膜の形成にむらが生じ、電気抵抗値がばらつくなどの問題を有している。またメルカプタンは高価であり、高濃度使用は価格の点からも好ましくない。

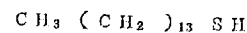
従来、金およびその合金の変色防止剤は、金自体の優れた耐食性のためあまり検討されていなかった。ところが近年、コスト低減のため金メッキの厚さが薄くなる傾向にあり、そのためピンホールの数が増え、そこから変色する。特にコネクタやスイッチなどの接点では、金メッキの機能を

高めるためニッケルの下地メッキが施こされるが、このメッキは亜硫酸ガスによつて容易に変質する。従つて金メッキにピンホールがあると、それを通して亜硫酸ガスがニッケルメッキと接触し、その結果金メッキ上に絶縁性の腐食生成物が生じて接点機能を阻害する。このようなことから、金あるいはその合金の変色防止剤の開発が急務となつている。金あるいはその合金の変色防止剤としてクロム酸系皮膜を生成せしめるものがあるが、このものは前述のものと同様に金属表面に不動態化が生じるため好ましくない。

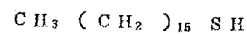
本発明の目的は、金、銀あるいはその合金などの金属に対して優れた変色防止効果を有し、しかも電気抵抗値の増大がほとんどない変色防止剤を提供するにある。

この目的を達成するため、本発明は、直鎖アルキルメルカプタンとポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルとイソプロピルアルコールとをそれぞれ少量含有したことを特徴とするものである。

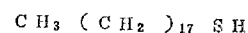
n-テトラデシルメルカプタン(炭素数16)



n-ヘキサデシルメルカプタン(炭素数18)



n-オクタデシルメルカプタン(炭素数20)

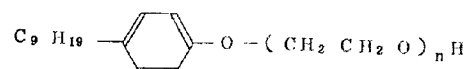


直鎖アルキルメルカプタンを極めて低濃度でかつ高度に分散、可溶化させ、しかも濡れ性を良好にするために、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルと、イソプロピルアルコールが用いられ、これら直鎖アルキルメルカプタン、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルならびにイソプロピルアルコールは、純水に分散、溶解される。

諸種の実験結果により、アルキルメルカプタンのうちで側鎖をもつものに比べて直鎖の方が良好な耐食性被膜を生成することが判明した。また、直鎖アルキルメルカプタンのうちで、炭素数が13以下であると変色防止効果が十分に発揮されず、特に炭素数が9以下になるとかえつて変色が促進される。一方、炭素数が21以上になると溶解度が低下するため好ましくない。このようなことから直鎖アルキルメルカプタンの炭素数は、14〜20の範囲に規制する方が好ましい。この直鎖アルキルメルカプタンの具体例としては下記のようなものがある。

直鎖アルキルメルカプタンの変色防止剤中における含有率は、約 $5 \times 10^{-5}$ 〜 $1 \times 10^{-4}$ 重量%の範囲に規制する方が好ましい。含有率が約 $5 \times 10^{-5}$ 重量%を超えると、液中のミセルの粗大化により処理被膜にむらが生じ、電気抵抗値がばらつく。一方、含有率が約 $1 \times 10^{-4}$ 重量%未満になると、十分な変色防止効果が得られない。

ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルは下記の一般構造式を有している。



このポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルのうちでエチレンオキサイドの付加モル数(n)が9あるいは10のものは、直鎖アルキルメルカ

ブタンの分散性を良好にし、金属表面に対して優れた濡れ性を有している。ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルの含有率が約0.1重量%を超えると、金属表面へのポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルの吸着が金属表面に対するメルカプタンの吸着を阻害する傾向にあり、耐食性が減退する。従つてポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルの含有率は、約0.1重量%以下に規制した方がよい。なお、含有率が約0.05重量%未満になると、メルカプタンの分散性が不十分となり、処理液が不安定になりがちであるから、含有率は約0.05～0.1重量%の範囲に規制する方が望ましい。

イソプロピルアルコールは、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルと共働して直鎖アルキルメルカプタンの分散を助長する。さらに他の機能として、処理液の曇点を高め、処理温度でのミセルの安定性を保持し、メルカプタンの金属表面に対する均一な吸着反応を助ける。

イソプロピルアルコールの含有率は約5～15

重量%が適当である。含有率が約5重量%未満であると、処理液の曇点が十分に高くなり、メルカプタンの吸着反応の助長効果が減退する。一方、含有率が約15重量%を超えると、かえつてメルカプタンの吸着を阻害し、耐食性が低下する傾向にある。イソプロピルアルコールは通常使用される第1アルコールに比べてメルカプタンとの相溶性が良いから、5重量%程度の低濃度においても十分その効果が発揮できる。

変色防止剤による処理温度は約50～60℃が適当であり、処理温度が低温になるとメルカプタンの吸着が阻害されてしまう。処理時間は約20秒以上が適当である。従来の変色防止剤の場合には、処理時間を長くすると処理膜が厚く生成し、そのため電気抵抗値がばらつく。ところが本発明の変色防止剤は、疎水基であるアルキル基が外側に向いた均一な単分子層の吸着膜となる。そのため被膜の生成と同時に変色防止剤の濡れ性が極端に減少し、それ以上被膜形成が進行しないから、電気抵抗値の低い被膜が得られ、製造上の管理も

容易である。

変色防止剤の実施例を示せば次の通りである。

#### 実施例 1.

- n-ヘキサデシルメルカプタン  $2 \times 10^{-4}$  重量%
- ポリオキシエチレンノニルフエノール  
エーテル (エチレンオキサイド付加モル数9) 0.07 重量%
- イソプロピルアルコール 5 重量%
- 純水 残 部

#### 実施例 2.

- n-テトラデシルメルカプタン  $2 \times 10^{-4}$  重量%
- ポリオキシエチレンノニルフエノール  
エーテル (エチレンオキサイド付加モル数10) 0.07 重量%
- イソプロピルアルコール 5 重量%
- 純水 残 部

リン青銅板の上に3μm厚の銀メッキを施こして複数の試料を作成し、このメッキ表面を前記実施例1の変色防止剤と市販のメルカプタン系変色防止剤でそれぞれ処理したのち、硫化水素ガス中で暴露して変色防止効果の試験を行なつた。なお、硫化水素濃度は0.05 ppm、雰囲気温度は20℃

である。この試験による変色度の推移を図に示して比較した。なお図中の曲線Aは実施例1の変色防止剤を使用したもの、曲線Bは市販の変色防止剤を使用したものをそれぞれ示す。

処理後の面状態の観察および接触抵抗値の測定結果を表1に示す。なお、接触抵抗値は接点圧力2.5g、5mA、0.16mVの条件で測定した。

表 1

	面 状 態	抵抗値の増加
本発明品	変化なし。	0.5 mΩ以下
市 販 品	白色の薄膜が形成され、 光沢が減少した。	4～6 mΩ

黄銅板の上に1μm厚のニッケル下地メッキを施こし、さらにその上に0.3μm厚の金メッキを施こして複数の試料を作成する。そしてメッキ表面を前記実施例1の変色防止剤、市販の浸漬形クロム酸系変色防止剤(比較例1)ならびに市販の電解形クロム酸系変色防止剤(比較例2)でそれぞれ処理する。処理後に試料を亜硫酸ガス中で暴露して、変色防止効果の試験ならびに半田付け性試験

を行なった結果を次の表2に示す。なお、亜硫酸ガス濃度は10 ppm、露開気温度は40℃、暴露時間は96時間、半田付け温度は230℃、半田付け時間は3秒間である。

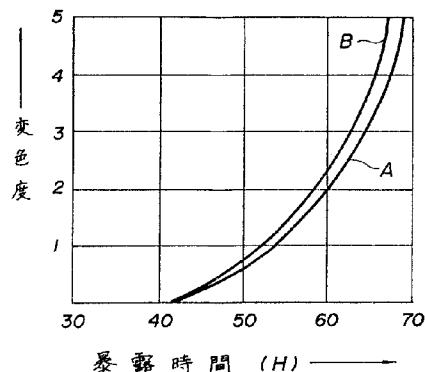
表 2

	亜硫酸ガス試験		半田付け試験	
	面 状 態	評価	半田濡れ面積率	評価
実施例1	変化なし	○	100%	○
比較例1	青色腐食物が全面に発生	×	85%	△
比較例2	青色腐食物が局部的に発生	△	80%	△

接点圧力20gで処理後の接触抵抗値の増加を測定した結果、実施例1では0.5 mΩ以下、比較例1および比較例2では3～6 mΩであつた。

図ならびに表1、表2から明らかなように本発明に係る変色防止剤は、従来の変色防止剤に比較して変色防止効果が大きく、抵抗値の増加分が少なく、しかも半田の付きが良好であるなど、諸種の利点を有している。

#### 4. 図面の簡単な説明



図は各変色防止剤による変色度の推移を示す特性図である。

代理人 弁理士 武 頭 次 郎



#### 手 続 補 正 書 (自 発)

昭和58年6月27日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

##### 1. 事件の表示

昭和58年特許願第89183号

##### 2. 発明の名称 金属の変色防止剤

##### 3. 補正をする者

事件との関係 出願人

フリガナ 住所 東京都大田区豊谷大塚町1番7号  
氏名(名称) (A09) アルプス電気株式会社  
代表者 片岡勝太郎

##### 4. 代理人

〒105  
住 所 東京都港区西新橋1丁目6番13号  
氏 名 (7813) 弁理士 武 頭 次 郎  
柏屋ビル

##### 5. 補正命令の日付 自発補正

##### 6. 補正により増加する発明の数

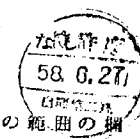
##### 7. 補正の対象

- (1) 明細書の特許請求の範囲の欄
- (2) 明細書の発明の詳細な説明の欄

##### 8. 補正の内容

別紙記載の通り

方式  
審査 (甲)



(1) 特許請求の範囲の欄の記載を下記の通り補正します。

「(1) 直鎖アルキルメルカプタンとポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルとイソプロピルアルコールとを含有したことを特徴とする金属の変色防止剤。

(2) 特許請求の範囲第(1)項記載において、前記直鎖アルキルメルカプタンの炭素数が14～18の範囲に規制されていることを特徴とする金属の変色防止剤。

(3) 特許請求の範囲第(1)項記載において、前記直鎖アルキルメルカプタンの変色防止剤中における含有率が約 $5 \times 10^{-5}$ ～ $1 \times 10^{-4}$ 重量%の範囲に規制されていることを特徴とする金属の変色防止剤。

(4) 特許請求の範囲第(1)項記載において、前記ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルの含有率が約0.1重量%以下の範囲に規制されていることを特徴とする金属の変色防止剤。

(5) 特許請求の範囲第(1)項記載において、前記イソプロピルアルコールの含有率が約5～15重量%

の範囲に規制されていることを特徴とする金属の変色防止剤。

(6) 特許請求の範囲第(1)項記載において、前記ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル中におけるエチレンオキシドの付加モル数が9あるいは10であることを特徴とする金属の変色防止剤。」

(2) 明細書5ページ15行の「21」を「19」に補正します。

(3) 明細書5ページ18行の「20」を「18」に補正します。

(4) 明細書6ページ1行の「16」を「14」に補正します。

(5) 明細書6ページ3行の「18」を「16」に補正します。

(6) 明細書6ページ5行の「20」を「18」に補正します。

(7) 明細書10ページ16行の「浸漬形」を「浸漬型」に補正します。

(8) 明細書10ページ17～18行の「電解形」を「電解型」に補正します。